

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problems Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—23799

⑪ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 13 K 7/00

識別記号

庁内整理番号  
7110—4B

⑬ 公開 昭和58年(1983)2月12日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 7 頁)

⑭ 高純度マルトースの製造方法

岡山県赤磐郡瀬戸町江尻旭ヶ丘  
1丁目3番地の41

⑮ 特 願 昭56—121725

⑯ 発 明 者 渋谷孝

⑰ 出 願 昭56(1981)8月3日

総社市下原318番地

⑱ 発 明 者 三宅俊雄

⑲ 出 願 人 株式会社林原生物化学研究所

岡山市奉還町3丁目1番16号

岡山市下石井1丁目2番3号

⑳ 発 明 者 堺修造

## 明 細 書

## 1 発明の名称

高純度マルトースの製造方法

## 2 特許請求の範囲

- (1) マルトース含有量が固形物当り70%以上の澱粉糖液を、アルカリ金属型またはアルカリ土類金属型強酸性カチオン交換樹脂を充填したカラムに流し、次いで水で溶出しデキストリン高含有画分、デキストリン・マルトース高含有画分、マルトース高含有画分、マルトース・グルコース高含有画分及びグルコース高含有画分の順に分画し、このマルトース高含有画分を採取することを特徴とする高純度マルトースの製造方法。
- (2) カチオン交換樹脂を全長が7m以上に充填したカラムを用いることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の高純度マルトースの製造方法。
- (3) カラム内温度を45℃～85℃の範囲に維持することを特徴とする特許請求の範囲第1項または第2項記載の高純度マルトースの製造方法。
- (4) マルトース高含有画分がマルトースを固形物

当り93%以上含有することを特徴とする特許請求の範囲第1項または第2項または第3項記載の高純度マルトースの製造方法。

- (5) マルトース含有量が固形物当り70%以上の澱粉糖液をカラムに流すに際し、既に得られているデキストリン・マルトース高含有画分及びマルトース・グルコース高含有画分とともに流すことを特徴とする特許請求の範囲第1項または第2項または第3項または第4項記載の高純度マルトースの製造方法。
- (6) マルトース含有量が固形物当り70%以上の澱粉糖液をカラムに流すに際し、既に得られているデキストリン・マルトース高含有画分を流した後にマルトース含有量が固形物当り70%以上の澱粉糖液を流し、次いで既に得られているマルトース・グルコース高含有画分を流すことを特徴とする特許請求の範囲第1項または第2項または第3項または第4項記載の高純度マルトースの製造方法。

8 発明の詳細な説明

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

本発明は、高純度マルトースの製造方法に関する。

近年、マルトースの持つ長所が次々と見いだされ、その用途は飲食物、医薬などに急速に拡大されてきた。

それにつれて、高純度マルトースに対する要望は非常に高まってきた。

従来、マルトースは、液化澱粉に麦芽酵素を作用させて、マルトース含有量が固形物当り約40～50 W/W%（以下、特にことわらない限り、含有量とは、固形物当り W/W% を意味する。）の澱粉糖化物として供給されてきた。近年になって、澱粉糖化方法の研究開発が進み、例えば、澱粉枝切酵素と  $\alpha$ -アミラーゼとの併用により澱粉からマルトース含有量50%以上の澱粉糖化物も比較的容易に得られるようになってきた。

しかし、これらの澱粉糖化方法によっても、澱粉からマルトース含有量90%以上の高純度マルトースを直接製造することは経済的、技術的にかなり困難がともなっている。

換樹脂に通液し、マルトースとグルコースとを分別して高純度マルトースを得ようとしている。しかしながら、この方法は、アニオン交換樹脂から亜硫酸または亜硫酸水素がはずれやすく、高純度マルトースの大量生産方法としては不適当である。

本発明者らは、上述のような欠点を有するアニオン交換樹脂を避け、カチオン交換樹脂、なかでもアルカリ金属型またはアルカリ土類金属型強酸性カチオン交換樹脂を用いる高純度マルトースの製造方法を鋭意研究した。

その結果、原料の澱粉糖液（以下、単に原糖液と略称する。）をマルトース含有量70%以上の澱粉糖液とし、これをアルカリ金属型またはアルカリ土類金属型強酸性カチオン交換樹脂を充填したカラムに流し、次いで水で溶出し、デキストリン高含有画分、デキストリン・マルトース高含有画分、マルトース高含有画分、マルトース・グルコース高含有画分及びグルコース高含有画分の順に分画して、このマルトース高含有画分を採取することにより、容易に高純度マルトースが製造されたと

最近、高純度マルトースを製造する方法として、マルトースを含有する澱粉糖液をアニオン交換樹脂を充填したカラムに通液する方法が開示されている。

例えば、昭和52年特許出願公告第46290号公報には、澱粉から主としてマルトースとデキストリンとからなるマルトース含有量約85%の澱粉糖液を製造し、この糖液をOH型アニオン交換樹脂に通液し、マルトースを選択的に吸着させ、デキストリンを分別除去する方法により高純度マルトースを得ようとしている。しかしながら、この方法では、マルトースをOH型イオン交換樹脂に吸着させるため、その処理量が少ないだけでなく、異性を防ぐために、できるだけ低温望ましくは20℃以下で通液しなければならず、糖液の粘度上昇及び微生物汚染を受けやすく、工業的に実施することは極めて困難である。

また、昭和54年特許出願公告第20579号公報には、マルトースとグルコースとを含有する澱粉糖液を、亜硫酸型または亜硫酸水素型アニオン交

とを見いだした。

また、原料糖をカラムに流して分画するに際し、既に得られているデキストリン・マルトース高含有画分及びマルトース・グルコース高含有画分とともに流して分画し、マルトース高含有画分を採取し、同時に得られるデキストリン・マルトース高含有画分及びマルトース・グルコース高含有画分を更に次の原糖液とともに流す方式を採用することにより目的とする高純度マルトースを高濃度、高収率で繰り返し安定して製造し得ることを見だし、本発明を完成した。

本発明に用いる原糖液は、マルトース含有量が70%以上で、実質的にケトースを含有しない澱粉質由来のアルドース混合物含有液であり、本発明によってマルトース含有量90%以上、望ましくは、マルトース含有量98%以上の高純度マルトースが高収率で採取できるものであればよく、例えば、澱粉に  $\alpha$ -アミラーゼ、  $\beta$ -アミラーゼ、澱粉枝切酵素などの澱粉分解酵素を作用させて得られるマルトース含有量70%以上の澱粉糖化液であって

も、また、マルトース含量70%以上を含有する市販の澱粉糖化物溶液であつてもよい。

また、本発明で使用するアルカリ金属型またはアルカリ土類金属型強酸性カチオン交換樹脂には、例えば、スルホン基を結合したスチレンージビニルベンゼン架橋共重合体樹脂の $\text{Na}^+$ 型、 $\text{K}^+$ 型などのアルカリ金属型または $\text{Ca}^{++}$ 型、 $\text{Mg}^{++}$ 型などのアルカリ土類金属型の1種または2種以上が適宜使用され、市販品としては、例えば、ダウケミカル社製造の商品名ダウエックス50W×2、ダウエックス50W×4、ダウエックス50W×8、ローム&ハース社製造の商品名アンバーライトCG-120、東京有機化学工業社製造の商品名XT-1022E、三菱化成工業社製造の商品名ダイヤイオンSK 1B、ダイヤイオンSK 102、ダイヤイオンSK 104などがある。これらの樹脂は、マルトース高含有画分の画分に優れているだけでなく、耐熱性、耐磨耗性にも優れ、高純度マルトースの大量生産に極めて有利である。

本発明では、通常、 $0.01 \sim 0.5 \text{ mm}$ 程度の粒径の樹

脂をカラムに充填して使用すればよい。カラム内に充填する樹脂層の長さは、全長で7m以上が望ましく、この際1本のカラムで7m以上にしても、また、2本以上のカラムを直列に連結して7m以上にしてもよい。

カラムの材質、形状は、本発明の目的が達成できる限り自由に選択できる。その材質は、例えば、ガラス、プラスチック、ステンレスなどが利用できる、その形状は充填した樹脂層内を液が流れるだけ層流になる、例えば、円筒状、角柱状などが適宜利用できる。

以下、本発明の実施方法をより具体的に述べる。

アルカリ金属型またはアルカリ土類金属型強酸性カチオン交換樹脂を水に懸濁してカラムに充填して樹脂層の全長が通常7m以上になるようにし、このカラム内の温度を通常 $45^\circ\text{C} \sim 85^\circ\text{C}$ に維持しつつ、これに濃度約 $10 \sim 70 \text{ W/W}$ の原糖液を樹脂に対して約 $1 \sim 60 \text{ V/V}$ を加え、これに水を $\text{SV}$ 約 $0.1 \sim 20$ の流速で上昇法または下降法により流して溶出し、原糖液をデキストリン高含有画分、デキ

ストリン・マルトース高含有画分、マルトース高含有画分、マルトース・グルコース高含有画分及びグルコース高含有画分に分離し、このマルトース高含有画分を採取すればよい。

この際、溶出液の採取は、通常、使用樹脂に対して約 $1 \sim 20 \text{ V/V}$ 毎に行なわれるが、これを自動化し、前記画分に振り分けることも容易である。

また、原糖液をカラムに流して分離するに際し、既に得られているデキストリン・マルトース高含有画分及びマルトース・グルコース高含有画分を原糖液の前後に、または原糖液とともに流すことにより分離に要する使用水量を減少させ、原糖液中のマルトースを高純度、高濃度、高回収率で採取できるので好都合である。

一般的には、既に得られているデキストリン・マルトース高含有画分を流した後に原糖液を流し、次いで既に得られているマルトース・グルコース高含有画分を流すという順序を採用するのが好ましい。

このようにして分離し、採取されたマルトース高含有画分を、そのまま用いることもできるが、必要ならば、常法に従って、例えば、濾過、脱色、脱塩、精製した後、例えば、濃縮してシラップとするか、さらに晶出させてマスキットとし、これを噴霧乾燥して含蜜結晶粉末とするか、または晶出させたマスキットを分離してさらに高純度のマルトース結晶を採取することも自由である。

このようにして製造される高純度マルトースは、飲食物、医薬など各種用途に対して有利に利用できる。

以下、本発明を実験で詳細に説明する。

#### 実験1 原糖液の比較

原糖液は、第1表に示した林原株式会社製造の各種澱粉糖商品濃度 $45 \text{ W/W}$ の水溶液にして使用した。

樹脂は、アルカリ金属型強酸性カチオン交換樹脂(ダウケミカル社製造、商品名ダウエックス50W×4、 $\text{Na}^+$ 型)を使用し、これを水懸濁液として内径 $54 \text{ cm}$ のジャケット付ステンレス製カ

1本に樹脂層長が10mになるように充填した。

カラム内温度を75℃に維持しつつ、原糖液を樹脂に対して5V/V多加え、これに75℃の温水をSV0.4の流速で流して分画し、マルトース含有量98%以上のマルトース高含有面分を採取した。結果は第2表に示した。

第1表

| 原糖液<br>(商品名) | 組成 (%) |       |                  |
|--------------|--------|-------|------------------|
|              | グルコース  | マルトース | マルトリオース以上のデキストリン |
| マルトラップ       | 71     | 480   | 449              |
| マルスター        | 82     | 660   | 808              |
| HM-75        | 10     | 768   | 222              |
| サンマルト        | 48     | 850   | 107              |
| マルトースH       | 06     | 915   | 79               |

これら樹脂層長の異なる各カラムに、カラム内温度を75℃に維持しつつ、マルトース含有量850%の澱粉糖(商品名サンマルト)を濃度45W/W%水溶液とした原糖液を樹脂に対して5V/V多加え、75℃の温水をSV0.4の流速で流して各面分に分画し、マルトース含有量98%以上のマルトース高含有面分を採取した。結果は第3表に示した。

第3表

| 樹脂層長<br>(m) | カラム<br>本数 | 使用した<br>原糖液<br>(ml) | マルトース高含有面分中のマルトース収量(%) | 原糖液中のマルトースに対する収率(%) |
|-------------|-----------|---------------------|------------------------|---------------------|
| 1           | 1         | 1145                | 301                    | 569                 |
| 3           | 1         | 3435                | 1021                   | 642                 |
| 5           | 1         | 5725                | 1929                   | 728                 |
| 7           | 1         | 8015                | 2249                   | 876                 |
| 10          | 1         | 11450               | 4838                   | 918                 |
| 15          | 1         | 17175               | 7393                   | 980                 |
| 20<br>(直列)  | 2         | 22900               | 9941                   | 988                 |

第2表

| 原糖液<br>(商品名) | 原糖液の<br>マルトース<br>含量 (%) | マルトース高含有面分中の<br>マルトース<br>収量 (%) | 原糖液中の<br>マルトース<br>に対する収率<br>(%) | 判定  |
|--------------|-------------------------|---------------------------------|---------------------------------|-----|
| マルトラップ       | 480                     | 1822                            | 442                             | 対照  |
| マルスター        | 660                     | 2817                            | 563                             | 対照  |
| HM-75        | 768                     | 4036                            | 848                             | 本発明 |
| サンマルト        | 850                     | 4838                            | 918                             | 本発明 |
| マルトースH       | 915                     | 5488                            | 962                             | 本発明 |

第2表の結果から明らかなように、原糖液の組成としてマルトース含有量を70%以上にすれば、マルトース含有量98%以上のマルトース高含有面分中にマルトースが原糖液マルトースに対して80%以上の高収率で採取できることが判明した。

#### 実験2. 樹脂層長の比較

実験1と同様にして、アルカリ金属型強酸性カチオン交換樹脂をカラムの1本または2本に充填し、その樹脂層の全長を1~20mとした。

第3表の結果から明らかなように、樹脂層の全長を7m以上にすれば、マルトース含有量93%以上のマルトース高含有面分中にマルトースが原糖液マルトースに対して80%以上の高収率で採取できることが判明した。

#### 実験3. 分画時の温度の比較

実験1と同様にして、アルカリ金属型強酸性カチオン交換樹脂を樹脂層長が10mになるように充填し、このカラムに実験2と同様にして調整した原糖液を加え、カラム内温度を35~95℃に変えた以外は、実験2と同様に分画して、マルトース含有量98%以上のマルトース高含有面分を採取した。

結果は第4表に示した。

第 4 表

| 分面<br>温度<br>(℃) | マルトース含<br>有量98%以上<br>の糖収量 (g) | 原糖液中の<br>マルトースに<br>対する収率(%) | 着色度<br>(A) | 糖に対して活<br>性炭 Q1 多使用<br>して脱色 |
|-----------------|-------------------------------|-----------------------------|------------|-----------------------------|
| 35              | 3747                          | 707                         | 0028       | 容易                          |
| 45              | 4302                          | 812                         | 0059       | 容易                          |
| 55              | 4711                          | 889                         | 0105       | 容易                          |
| 65              | 4769                          | 900                         | 0150       | 容易                          |
| 75              | 4888                          | 913                         | 0176       | 容易                          |
| 85              | 4859                          | 917                         | 0205       | 容易                          |
| 95              | 4722                          | 891                         | 0496       | 困難                          |

(注) 表中、着色度(A)とはマルトース高含有面分の糖液を10cmセルで吸光度 ( $A_{420nm} - A_{720nm}$ ) を測定し、糖濃度 30 W/W% として表示した値である。

第4表の結果から明らかなように、分面温度を45~85℃の範囲内にすれば、糖の褐変着色を懸念することもなく、マルトース含有量98%以上のマルトース高含有面分中にマルトースが原糖液マルトースに対して80%以上の高収率で採

## 実施例 2

マルトース含有量 850 多の澱粉糖粉末 (林原株式会社製造、商品名サンマルト) を濃度 60 W/W% 水溶液にして原糖液とした。樹脂は、実施例 1 に用いたものを K<sup>+</sup>型に変えた後使用し、内径 22 cm のジャケット付ステンレス製カラム 1 本に樹脂層長が 10 m になるように充填した。

カラム内温度を 60℃ に維持しつつ、原糖液を樹脂に対して 8 V/V% 加え、これに 60℃ の温水を SV 0.2 の流速で流して分面し、マルトース含有量 98% 以上のマルトース高含有面分を採取した。このマルトース高含有面分にはマルトースが 657 g 含まれ、原糖液マルトースに対して 883% の高収率であった。

## 実施例 3

マルトース含有量 850 多の澱粉糖粉末 (商品名サンマルト) を濃度 45 W/W% 水溶液にして原糖液とした。樹脂は、アルカリ土類金属型強酸性カチオン交換樹脂 (ダウケミカル社製造、商品名ダウエックス 50 W×4、Mg<sup>++</sup>型) を使用

取できることが判明した。

以下、2~3 の実施例を述べる。

## 実施例 1

マルトース含有量 768 多の澱粉糖液 (林原株式会社製造、商品名 HM-75) を濃度 45 W/W% 水溶液にして原糖液とした。樹脂は、アルカリ金属型強酸性カチオン交換樹脂 (東京有機化学工業社製造、商品名 XT-1022 E、Na<sup>+</sup>型) を使用し、内径 54 cm のジャケット付ステンレス製カラムに水懸濁液状で充填した。この際、樹脂層長 5 m のカラム 4 本に充填し、その液が直列に流れるようにカラム 4 本を連結して樹脂層全長を 20 m とした。

カラム内温度を 55℃ に維持しつつ、原糖液を樹脂に対して 5 V/V% 加え、これに 55℃ の温水を SV 0.13 の流速で流して分面し、マルトース含有量 98% 以上のマルトース高含有面分を採取した。このマルトース高含有面分には、マルトースが 8082 g 含まれ、原糖液マルトースに対して 848% の高収率であった。

し、実施例 1 と同じカラムに樹脂層の全長が 15 m になるように充填した。カラム内温度を 75℃ に維持しつつ原糖液を樹脂に対して 65 V/V% 加え、これに 75℃ の温水を SV 0.13 の流速で流して分面し、マルトース含有量 98% 以上のマルトース高含有面分を採取した。このマルトース高含有面分にはマルトースが 9137 g 含まれ、原糖液マルトースに対して 871% の高収率であった。

## 実施例 4

まず、第 1 回目の分面に際して、原糖液を樹脂に対して 20 V/V% 使用した以外は、実施例 3 と同様にして分面した。分面品の溶出パターンを第 1 図に示した。

第 1 図で、A はデキストリン高含有面分を示し、B はデキストリン・マルトース高含有面分を示し、C はマルトース高含有面分を示し、D はマルトース・グルコース高含有面分を示し、E はグルコース高含有面分を示す。その溶出順序は A、B、C、D、E の順であった。

分面品 C (マルトース高含有面分) は採取し、



分画品A及びEは除去した。

第2回目以降の分画は同じカラムに分画品B、樹脂に対して約10V/V%の原糖液及び分画品Dの順に加え、更に75℃の温水を実施例8と同様に流してマルトース含有量94%のマルトース高含有画分を採取した。第2回目以降の分画操作を延べ30回繰り返して1回当りの平均結果を求めたところ、マルトース高含有画分にはマルトースが1488g含まれ、原糖液マルトースに対して983%の高収率であった。

#### 実施例 5

マルトース含有量915%の澱粉糖粉末（林原株式会社製造、商品名マルトースH）を濃度45W/W%水溶液にして原糖液とした。樹脂は、アルカリ土類金属型強酸性カチオン交換樹脂（ローム&ハース社製造、商品名アンバーライトCG-120、Ca<sup>++</sup>型）を使用し、実施例1で使用了カラムに、樹脂層の全長が10mになるように充填した。カラム内温度を80℃に維持しつつ原糖液を樹脂に対して第1回目の分画に際して

を示す。

特許出願人

株式会社 林原生物化学研究所

代表者 林 原



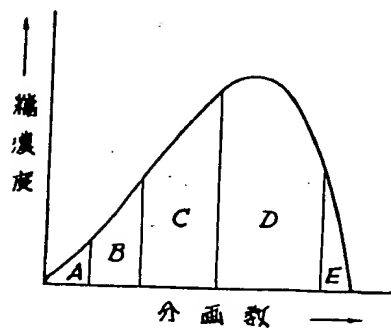
は20V/V%に加え、これに80℃の温水をSV 0.6の流速で流し分画した。

実施例4の場合と同様に分画品C（マルトース高含有画分）は採取し、分画品A及びEは除去した。第2回目以降の分画は同じカラムに分画品B、樹脂に対して約10V/V%の原糖液、及び分画品Dの順に加え、更に80℃の温水をSV 0.6の流速で流してマルトース含有量96%以上のマルトース高含有画分を採取した。

第2回目以降の分画操作を延べ100回繰り返して1回当りの平均結果を求めたところ、マルトース高含有画分にはマルトースが1084g含まれ、原糖液マルトースに対して96%の高収率であった。

#### 4. 図面の簡単な説明

図は、原糖液の溶出パターンの一例を示す図である。図中の符号Aはデキストリン高含有画分、Bはデキストリン・マルトース高含有画分、Cはマルトース高含有画分、Dはマルトース・グルコース高含有画分、及びEはグルコース高含有画分



手 続 補 正 書

昭和57年11月4日

特許庁長官 若 杉 和 夫 殿

1 事件の表示

昭和56年特許願第121725号

2 発明の名称

高純度マルトースの製造方法

3 補正をする者

事件との関係 特許出願人

岡山県岡山市下石井1丁目2番3号

株式会社林原生物化学研究所

代表者 林 原 健

4 補正の対象

明細書における「発明の詳細な説明」の項

置して全体をブロック状に晶出固化させ、これを破砕または切削などの方法によって粉砕し、乾燥すれば、非吸湿性又は難吸湿性の含蜜結晶が容易に製造できる。更には、分蜜方法の場合は、マスクットをバスケット型遠心分離機にかけ、結晶と蜜とに分離する方法で、必要により、該結晶に少量の冷水をスプレーして洗浄することも容易であり、より高純度の結晶マルトースを製造するのに好都合である。」

特開昭58-23799(7)

5 補正の内容

- (1) 明細書第7頁第5行記載の「スルフォン基」を「スルホン酸基」に補正します。
- (2) 同頁末行記載の「粒経」を「粒径」に補正します。
- (3) 明細書第10頁第8行記載の「することも自由である。」の後に、次の文章を挿入します。  
「マスクットの調製方法は、通常30～70℃の比較的高温の過飽和マルトース溶液を助晶缶により、これに種晶を望ましくは01～20%共存せしめて、ゆっくり攪拌しつつ徐冷し、晶出を促がせばよい。マスクットを噴霧乾燥する場合は、通常、濃度70～80%、晶出率25～60%程度のマスクットを高圧ポンプでノズルから噴霧するか、回転円板などを利用して噴霧し、結晶粉末が溶融しない温度、例えば60～100℃の熱風で乾燥し、次いで30～60℃の温風で約1～20時間熟成すれば、非吸湿性又は難吸湿性の含蜜結晶が容易に製造できる。また、ブロック粉砕方法の場合は、通常、水分7～15%、晶出率10～60%程度のマスクットを0.5～7日間静